

6

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-269114

(43) 公開日 平成8年(1996)10月15日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/22	MBL		C 0 8 F 2/22	MBL
214/06	MKF		214/06	MKF
220/18	MMA		220/18	MMA

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-78618

(22) 出願日 平成7年(1995)4月4日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 吉富 英明

山口県新南陽市開成町4560 徳山積水工業株式会社内

(72) 発明者 朝比奈 研一

山口県新南陽市開成町4560 積水化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 塩化ビニル系樹脂エマルジョンの製造方法

(57) 【要約】

【目的】耐水性、耐薬品性が良好であると共に、優れた保存安定性、耐候性、耐光性を有する塩化ビニル系樹脂エマルジョンの製造方法を提供する。

【構成】塩化ビニル単量体 (イ) 及び (メタ) アクリル酸アルキルエステル (ロ) からなる重合性単量体の混合物を乳化重合して塩化ビニル系樹脂エマルジョンを製造する際に、該重合性単量体を重合開始剤及び乳化剤の存在下で乳化重合し、その開始段階から該重合性単量体の平均重合率が90%以上となるまで反応系のpHを5～7に保つことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (イ) 塩化ビニル単量体 30～80 重量% 及び (ロ) (メタ) アクリル酸アルキルエステル 20～70 重量% からなる重合性単量体の混合物を乳化重合して塩化ビニル系樹脂エマルジョンを製造する際に、該重合性単量体を重合開始剤及び乳化剤の存在下で乳化重合を開始し、その開始段階から該重合性単量体の平均重合率が 90% 以上となるまで反応系の pH を 5～7 に保つことを特徴とする塩化ビニル系樹脂エマルジョンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、塩化ビニル系樹脂エマルジョンの製造方法に関し、より詳しくは、保存安定性、耐光性、耐候性に優れ、各種塗装用に用いられる塩化ビニル系樹脂エマルジョンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、塩化ビニルを主成分とする合成樹脂エマルジョンは、耐水性、耐薬品性、耐溶剤性等に優れ、且つ、機械的強度が高いという利点がある。しかしながら、塩化ビニル系樹脂エマルジョンは、ガラス転移温度が高いため造膜温度が高くなり、その被膜の柔軟性も劣るという欠点があった。

【0003】 これらの欠点を改善するために、塩化ビニル樹脂を他の共重合性単量体と共重合させる方法が提案されており、例えば、特開昭 49-112990 号公報には、アクリル酸アルキルエステルとの共重合体が、特開昭 51-74081 号公報には、酢酸ビニル系単量体との共重合体が、それぞれ開示されている。また、特開昭 60-15471 号公報には、アクリル酸エステルのような不飽和モノカルボン酸エステル単量体との共重合体が提案されている。しかしながら、これらの提案では、保存安定性、耐光性、耐候性を十分に満足するエマルジョンが得られなかった。

【0004】 上記保存安定性については、粒子径分布の制御、界面活性剤の添加等、界面化学的な手段による対策が取られている。

【0005】 塩化ビニル系樹脂エマルジョンの重合は、通常、反応系の pH が 1～4 の範囲で進行する。その理由としては、重合開始剤の分解によって起こる pH 低下と、塩化ビニル重合体の脱塩酸反応から生成する塩酸によって起こる pH 低下が大きく影響するものと考えられている。従って、このような低 pH の原因となるイオンを含む樹脂をエマルジョンの粒子内部に閉じ込めたまま重合が進行するので、通常、重合完了後に pH を 7～8 程度に調整している。

【0006】 上記の重合過程では反応系の pH が、例えば、特開昭 49-112990 号公報では pH 2.1 に、特開昭 51-74081 号公報では pH 4.3 に、特開昭 60-15471 号公報では pH 1.8 に低下す

る旨、それぞれ記載されている。これらの例では、重合完了後に pH を調整する目的で適宜アンモニア等を添加するが、このような塩基の後添加操作では、エマルジョン粒子の最外層だけが中和され、取り込まれた塩酸がエマルジョン粒子に残存し、耐候性や耐光性の低下を促進するという問題点があった。

【0007】 これらの方法に対して、重合開始段階から pH 5 以下で重合を進める方法として、例えば、特開昭 60-221468 号公報では、pH 4～4.5 付近で、また、特開昭 58-39164 号公報では、エチレン/スチレン/塩化ビニルの三元共重合体を、pH 3.12～4.75 でそれぞれ重合する方法が示されている。

【0008】 さらに、例えば、特開昭 47-42939 号公報では、エチレン/塩化ビニル/アクリルの三元共重合体が示され、pH 7～12 での重合が好ましいとされている。また、特開平 3-140306 号公報では、アクリル酸エステル重合体を pH 8～13 にて加水分解しエマルジョン粒子内に小孔を設ける方法が開示されているが、好ましい方法ではない。

【0009】 また、上記塩化ビニル系樹脂エマルジョンにより優れた耐光性や候性を付与するため、共重合成分として (メタ) アクリル系単量体が多用されている。塩化ビニルと (メタ) アクリル酸エステルとの共重合によりエマルジョンを得る場合は、通常、pH 1～4 で行われる。反応系における pH の差は、エチレンを成分とした共重合体では、エチレンが脱塩酸のトラップ材としての効果があるものとおもわれる。しかし、このような効果が期待できない塩化ビニルと (メタ) アクリル酸エステルとの系では、反応系のエマルジョン粒子の安定化のために塩基の添加による調整ができないという問題点があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記欠点に鑑みてなされたものであり、その目的は、耐水性、耐薬品性が良好であると共に、優れた保存安定性、耐候性、耐光性を有する塩化ビニル系樹脂エマルジョンの製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明の塩化ビニル系樹脂エマルジョンの製造方法は、塩化ビニル単量体 (イ) 及び (メタ) アクリル酸アルキルエステル (ロ) からなる重合性単量体の混合物を乳化重合して塩化ビニル系樹脂エマルジョンを製造する際に、該重合性単量体を重合開始剤及び乳化剤の存在下で乳化重合し、その開始段階から該重合性単量体の平均重合率が 90% 以上となるまで反応系の pH を 5～7 に保つことを特徴とする。

【0012】 上記重合性単量体の混合物において、塩化ビニル単量体 (イ) の含有量は、少なくなると塩化ビニル系樹脂エマルジョンに要求される塗膜の耐水性、耐薬

品性や難燃性が低下し、多くなるとガラス転移点の上昇により造膜性が低下して緻密な塗膜が得られず、塗膜も硬くなるので、30～80重量%に限定される。

【0013】上記(メタ)アクリル酸アルキルエステル(ロ)としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*iso*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*iso*-ブチルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、*iso*-オクチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、*n*-ノニルアクリレート、*iso*-ノニルアクリレート、*n*-デシルアクリレート、*n*-ドデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等の単官能アクリレート化合物及びこれらのメタクリレート化合物；エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート等の2官能アクリレート化合物及びこれらのメタクリレート化合物；トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等の3官能アクリレート化合物及びこれらのメタクリレート化合物；その他、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の多官能アクリレート化合物及びこれらのメタクリレート化合物などが挙げられ、これらは単独で用いられても、2種以上が併用されてもよい。

【0014】上記重合性単量体の混合物において、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(ロ)の含有量は、少なくなると得られる塩化ビニル樹脂系エマルジョンの成膜性が著しく低下し、多くなると塩化ビニル単量体

(イ)の比率が相対的に少なくなり得られる塗膜の耐水性や耐薬品性等が低下するので、20～70重量%に限定される。

【0015】本発明の製造方法では、上記重合性単量体を重合開始剤及び乳化剤の存在下で乳化重合し、その開始段階から該重合性単量体の平均重合率が90%以上となるまで反応系のpHを5～7に保つ。

【0016】上記乳化重合としては、一般に知られている乳化重合方法が適用される。上記乳化重合で用いられる重合開始剤としては、従来公知の、過硫酸、過ホウ酸のアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩；過酸化水素水、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化化合物；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系化合物などが好適に用いられ、好ましくは過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素水である。

【0017】上記乳化剤としては、アニオン性界面活性

剤、非イオン性界面活性剤などが好適に用いられる。上記アニオン性界面活性剤としては、ジアルキルスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルスホフェニルエーテル等のスルホン酸塩類；アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩等の硫酸エステル塩類；アルキルりん酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルりん酸エステル塩等のりん酸エステル塩類などが挙げられる。

【0018】また、上記非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール等のエーテル系界面活性剤；グリセリン脂肪酸部分エステル、ソルビタン脂肪酸部分エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル等のエステル系界面活性剤が挙げられる。

【0019】上記乳化重合において、塩化ビニル単量体と(メタ)アクリル酸エステル単量体の平均重合率が90%に達するまで、反応系のpHは5～7に保たれる。pHが5未満では、樹脂内部に少なからず酸性を呈するイオンが取り込まれるため、特に重合完了後のエマルジョン粒子の長期保存性、耐光性、耐候性が損なわれる。pHが7を超えると、重合進行中でのエマルジョン粒子の安定性が著しく損なわれ、重合中に凝集物が生成する等、エマルジョンとしての使用ができなくなる。

【0020】上記重合反応の進行に伴い、単量体は重合の際の連鎖反応物として消費されるが、乳化重合反応を開始する段階から、塩化ビニル単量体と(メタ)アクリル酸エステル単量体からなる重合性単量体の平均重合率が90%に達する前に、pHが上記範囲を外れると、エマルジョン粒子中に分岐構造、不飽和結合構造が増加するため、耐光性や耐候性に悪影響を及ぼすものと考えられ、この異常構造がエマルジョン粒子内の酸性化に何らかの作用があるものと考えられている。従って、上記重合性単量体の平均重合率が95%に達するまでpHが上記範囲に保たれることがより好ましい。

【0021】反応系のpHを上記範囲に調整するため、一般に知られている無機又は有機の塩基性物質が使用される。このようなpH調整剤としては、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、一価又は二価のリン酸カリウム、クエン酸ナトリウム、酒石酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、アンモニア等が挙げられ、これらは単独で使用されても二種以上が併用されてもよい。

【0022】上記pH調整剤を添加する方法としては、予め反応槽に水と共に仕込む方法、あるいは、乳化重合として連続的に反応を継続する場合には、その単量体、重合開始剤、乳化剤、溶媒である水と共に適宜供給してもよい。

【0023】また、上記pH調整剤のより好ましい添加方法としては、重合性単量体のうち、塩化ビニル単量体の重合反応の進行に伴って、pH調整剤の量を次第に増加させる方法であり、例えば、重合開始剤と塩化ビニル単量体とを一緒に供給する方法が簡便である。反応槽内に予め一括添加する方法では、反応系のpHを重合開始時から重合性単量体の平均重合率が90%以上になるまで上記範囲に制御することが難しくなる。

【0024】本発明の製造合方法では、必要に応じて、溶剤、可塑剤、増粘剤、分散剤、湿潤剤、泡消剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、凍結防止剤、レベリング剤等が塩化ビニル系樹脂エマルジョンの性能を阻害しない範囲で添加されてもよく、その添加は重合反応開始前、重合反応中又は重合完了後のいずれの段階で添加されてもよい。

【0025】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

(実施例1) 内容積10リットルの攪拌翼を装備したステンレス製反応器(A)に水1.4kg及び過硫酸カリウム7gを仕込み真空脱気した後攪拌し、温度60℃まで昇温した。さらに、リン酸水素ナトリウム2水和物67gとリン酸水素2ナトリウム12水和物154gを添加して、反応系のpHを6.8に調整した。一方、予め別の内容積10リットルの攪拌翼を装備したステンレス製反応器(B)に水2.9kg、ラウリル硫酸ナトリウム0.14g、アクリル酸n-ブチル2.2kg及び塩化ビニル1.4kgを混合し、乳化液とした。次いで、反応器(B)の乳化液を、反応器(A)へ連続的に4時間かけて添加しながら重合反応を行った。添加終了後さらに反応反応器(A)のゲージ圧が0kg/cm²となるまで重合を継続して冷却し、均一なエマルジョンを得た。得られたエマルジョンのpHは6.6であった。

【0026】(比較例1) 内容積10リットルの攪拌翼を装備したステンレス製反応器(A)に水1.4kg及び過硫酸カリウム7gを仕込み真空脱気した後攪拌し、温度60℃まで昇温した。この時のpHは4.5であった。一方、予め別の内容積10リットルの攪拌翼を装備したステンレス製反応器(B)に水2.9kg、ラウリル硫酸ナトリウム0.14g、アクリル酸n-ブチル2.2kg及び塩化ビニル1.4kgを混合し、乳化液とした。次いで、反応器(B)の乳化液を、反応器

(A)へ連続的に4時間かけて添加しながら重合反応を行った。添加終了後さらに反応反応器(A)のゲージ圧が0kg/cm²となるまで重合を継続して冷却し、均一なエマルジョンを得た。得られたエマルジョンのpHは1.6であった。このエマルジョンにリン酸水素ナトリウム2水和物67gとリン酸水素2ナトリウム12水和物154gを添加して、pHを6.6に調整した。

【0027】(実施例2) 内容積10リットルの攪拌翼を装備したステンレス製反応器に、水4kg、ポリオキ

シエチレンアルキルフェニルエーテル52g及びアクリル酸2-エチルヘキシル1.3kgを仕込み真空脱気した後塩化ビニル1.3kgを添加して混合し温度50℃まで昇温した。さらに、0.2重量%過硫酸アンモニウムと5重量%アンモニア水溶液が混合された水溶液

(C)0.2kgを、窒素加圧で圧入して重合を開始した。次いで、1時間毎に合計6回、水溶液(C)の添加を繰り返し行いながら重合を継続した。添加終了後さらに反応反応器のゲージ圧が0kg/cm²となるまで重合を継続して冷却し、均一なエマルジョンを得た。得られたエマルジョンは固型分濃度32重量%、pHは5.7であった。

【0028】(比較例2) 内容積10リットルの攪拌翼を装備したステンレス製反応器に水2.8kg、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル52g、アクリル酸2-エチルヘキシル1.3kg及び濃度5重量%アンモニア水1.2kgを仕込んだ。この時点の反応系のpHは9.0であった。次いで、反応系の真空脱気を行った後塩化ビニル1.3kgを添加して攪拌し温度50℃まで昇温した。さらに、0.2重量%過硫酸アンモニウム0.2kgを窒素加圧で圧入して重合を開始した。しかし、1時間重合継続後、異常反応が起こり反応を中止した。

【0029】(実施例3) 内容積10リットルの攪拌翼を装備したステンレス製反応器(A)に水3.9kg及び過硫酸カリウム2.6gを仕込み真空脱気した後攪拌し、温度70℃まで昇温した。一方、予め別の内容積10リットルの攪拌翼を装備したステンレス製反応器

(B)に水1.3kg、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム52g、アクリル酸n-ブチル1kg、塩化ビニル1.6kg及び炭酸水素ナトリウム22gを混合し、乳化液とした。次いで、反応器(B)の乳化液を、反応器(A)へ連続的に6時間かけて添加しながら重合反応を行った。添加終了後さらに反応器(A)のゲージ圧が0kg/cm²となるまで重合を継続して冷却し、均一なエマルジョンを得た。得られたエマルジョンのpHは6.5であった。

【0030】(比較例3) 内容積10リットルの攪拌翼を装備したステンレス製反応器(A)に水3.9kg及び過硫酸カリウム2.6gを仕込み真空脱気した後攪拌し、温度70℃まで昇温した。一方、予め別の内容積10リットルの攪拌翼を装備したステンレス製反応器

(B)に水1.3kg、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム52g、アクリル酸n-ブチル1kg及び塩化ビニル1.6kgを混合し、乳化液とした。次いで、反応器(B)の乳化液を、反応器(A)へ連続的に6時間かけて添加しながら重合反応を行った。添加終了後さらに反応反応器(A)のゲージ圧が0kg/cm²となるまで重合を継続して冷却し、均一なエマルジョンを得た。得られたエマルジョンのpHは1.5であった。こ

のエマルジョンに炭酸水素ナトリウム22gを添加して、pHを6.5に調整した。

【0031】(比較例4) アクリル酸n-ブチルと塩化ビニルの平均重合率が85%に達した時点で反応を停止させたこと以外は、実施例1と同様にして重合を行い、pH6.7のエマルジョンを得た。

【0032】塩化ビニル樹脂系エマルジョンの性能評価各実施例及び比較例で得られた塩化ビニル系樹脂エマルジョンにつき、下記の性能評価を行い、その結果を表2に示した。

(1) pH

堀場製作所製pHメーターを用いて測定した。

(2) 平均粒子径

エマルジョン重合終了後24時間放置し、堀場製作所製レーザー回折式粒度分布計「LA-910」を用いて測定した。

(3) 保存性

エマルジョンを所定の温度で一定期間保存後、エマルジョンの凝集物、沈殿物の有無を肉眼で観察した。

(4) 造膜性

* 試験板として、セメントモルタル木材複合板(三井木材社製「センチュリボード」)を使用し、刷毛塗りにて乾燥後の膜厚が300 μ mとなるように塗布し、80℃で5分間乾燥した。得られた塗膜の状態を目視観察し、次の4段階で評価した。◎:外観良好で光沢が高い、○:外観、光沢共に概ね良好、△:塗膜が若干不十分、×:塗膜が不十分、塗膜に割れあり

(5) 耐候性

エマルジョンをキャスト法により、厚さ1mmのフィルムを作製し試験片として用いた。この試験片につき、JIS K7103に準拠して、サンシャインウエザオメーター(ブラックパネル温度63℃)により黄変度 $\Delta Y I$ (Yellow Index)を測定した。

(6) 平均重合率

塩化ビニル単量体と(メタ)アクリル酸エステル単量体の仕込み量の合計と、重合終了後の固形分濃度から換算した重合体の重量から平均重合率を算出した。

【0033】

【表1】

*20

		実 施 例			比 較 例			
		1	2	3	1	2	3	4
単(重 量%) 体	塩化ビニル	39	50	62	39	50	62	39
	n-BA	61	—	38	61	—	38	61
	2-EHA	—	50	—	—	50	—	—
pH(重 量%) 調整剤	リン酸緩衝液	0.028	—	—	0.028	—	—	0.028
	アンモニア	—	0.008	—	—	0.008	—	—
	炭酸水素ナトリウム	—	—	0.003	—	—	0.003	—
pH調整剤の添加方法		初期一括仕込	分割添加	初期一括仕込	重合終了後	初期一括仕込	重合終了後	初期一括仕込

註) n-BA:アクリル酸n-ブチル、2-EHA:アクリル酸2-エチルヘキシル

【0034】

※ ※ 【表2】

		実 施 例			比 較 例			
		1	2	3	1	2	3	4
pH値	重合開始時	6.8	7.0	6.6	4.5	9.0	4.5	6.8
	重合率50%	6.7	6.5	6.5	3.3	—	3.0	6.7
	重合終了後	6.6	5.7	6.5	1.6	—	1.5	6.7
平均粒子径(μ m)		0.15	0.16	0.15	0.22	—	0.20	0.15
保存性	20℃×3ヶ月	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	—	凝集物	変化なし
	70℃×2週間	変化なし	変化なし	変化なし	凝集物	—	凝集物	凝集物
造膜性(外観)		◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
耐候性($\Delta Y I$)		0.4	0.5	0.4	1.3	—	2.3	2.9
平均重合率(%)		98	94	94	98	14	94	85

【0035】

50 【発明の効果】本発明の塩化ビニル系樹脂エマルジョン

の製造方法は、上述の構成であり、pH 5 以上で重合反応を進めるため、反応器の内面に腐食を防止するためのテフロンコーティングやガラスライニングが不要であり、高耐酸 SUS 鋼を使用する必要もなく、反応器の除熱が容易となる。また、上記製造方法で得られる塩化ビニル系樹脂エマルジョンは、エマルジョン粒子内部が p

H 5 ～ 7 に調整されているため長期保存性がよく、塗料やコーティング材のベース樹脂として使用される場合は、増粘効果が発揮されるため塗装がし易く、エマルジョン粒子内部に酸性の残渣が少ないので耐光性、耐候性が優れる。